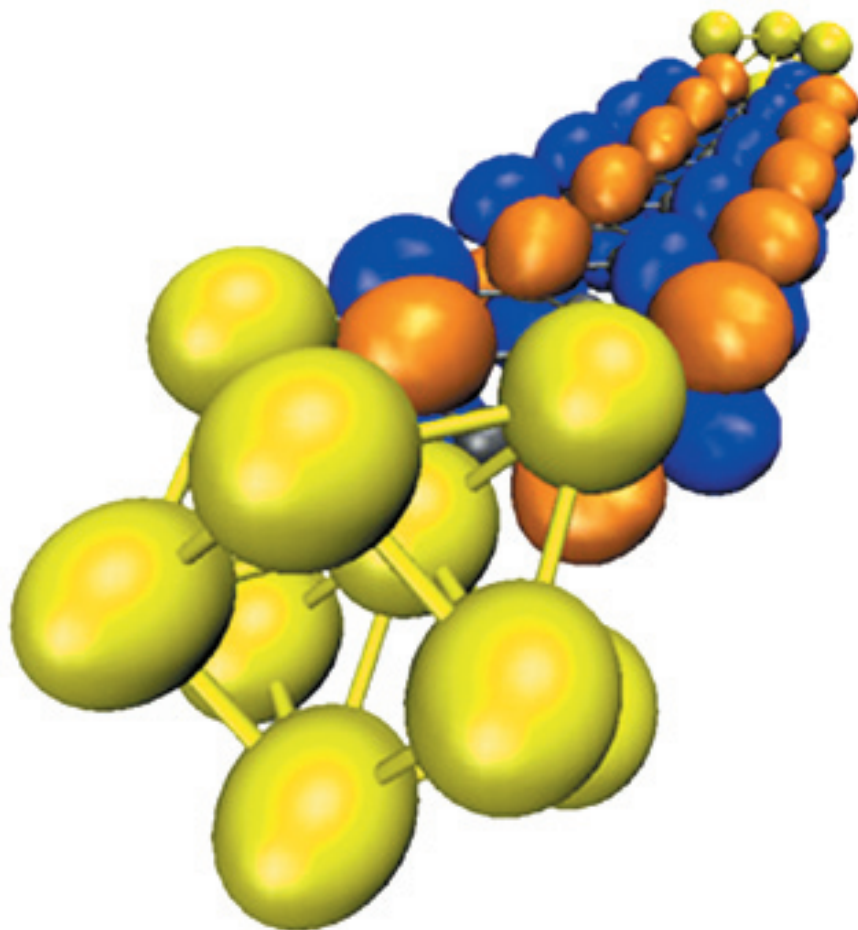


Reformado catalítico de metano a base de sólidos de níquel dopados con Mo y Sn



J. URRESTA-ARAGÓN*

Resumen

En este trabajo se estudió la reacción de reformado en seco del metano empleando catalizadores de Ni/SiO_2 dopados con molibdeno y estaño. Los sólidos fueron preparados por el método de impregnación y se probaron en un micro reactor de cuarzo a 24 horas de reacción, previa activación con la adición de H_2 puro. La caracterización se realizó por medio de las técnicas espectroscópicas de DRX, ATG, IR-FT, BET y MET. Los resultados indican que el sistema dopado con molibdeno presentó el mejor comportamiento frente a la reacción.

Palabras clave

Reformado, metano, catalizadores de níquel.

* Ph.D. en Química. Laboratorio de investigación en catálisis y procesos LICAP, Departamento de Química. Universidad del Valle, Calí, Colombia. jurresta@univalle.edu.co

Fecha de recepción: 12/06/06 Fecha de aprobación: 18/10/07

Abstract

The reforming of methane to synthesis gas has been studied in a continuous flow micro quartz reactor using Ni/SiO₂ catalyst and modified with molybdenum and tin. The solids were prepared by the impregnation method and they were probe for 24 hours previous activation (reduction) with pure H₂ addition. The reactions indicate that system modified with molybdenum shown the best performance. Solid characterization was carried out by different spectroscopic techniques like DRX, ATG, FT-IR, BET and MET.

Key words

Reforming reaction, methane, nickel catalysts.

1. Introducción

En las últimas décadas se ha observado un creciente interés hacia los procesos de reformado catalítico de metano con CO₂, los cuales son los principales componentes del gas natural, incluyendo gases provenientes del carbón, los cuales pueden ser utilizados en la obtención del gas de síntesis (una mezcla entre H₂ y CO). La conversión de metano y CO₂ es llamada "reformado en seco":



El conocimiento de la cinética y el mecanismo de este proceso es actualmente limitado, en general se conoce que la reacción de reformado está acompañada por una reacción secundaria, la reacción inversa de gas al agua o water gas Shift reaction.



El principal interés está dado por la relación estequiométrica entre H₂/CO de ≈ 1 , la cual es apta para la producción de compuestos oxigenados volátiles como alcoholes y aldehídos por medio de la síntesis de Fischer-Tropsch.^{1,2}

Numerosos catalizadores soportados han sido propuestos para la reacción de reformado catalítico de metano, de los cuales los metales nobles, entre los que se puede mencionar al Ru, Rh, Pd, Cd, Ir y Pt han sido los más estudiados.^{3,4} La utilización industrial de estos sistemas no es viable debido por una parte a la baja disponibilidad de estos metales y por otro lado a

sus elevados costos. Un problema adicional es la tendencia a la sinterización de estos sistemas, por acción de las elevadas temperaturas y presiones requeridas en el proceso.

Los catalizadores de níquel soportados presentan una buena actividad frente a la reacción de reformado en seco.^{5,6} El principal problema de estos sistemas es la desactivación por deposición de coque sobre la superficie del catalizador y la tendencia a la sinterización por las condiciones de reacción; lo anterior genera disminución en los porcentajes de conversión. Una de las opciones más importantes para mejorar la actividad y la estabilidad de los catalizadores de níquel en la reacción de reformado es el uso de sistemas bimetalicos. En este sentido, diversos estudios reportados mencionan que los sistemas bimetalicos de níquel con metales alcalinos, alcalinotérreos, metales nobles incrementan la estabilidad del sistema⁷ y otros la resistencia a la desactivación por formación de coque.^{8,9} En cualquier caso, se ha demostrado que la adición de pequeñas cantidades de Mo modifica satisfactoriamente la desactivación. Efectivamente, Borowiecki, *et al.*¹⁰ encontraron que la adición de óxidos de molibdeno, tungsteno, bario, potasio y cerio, en porcentajes de 0.2 hasta 2.0 sobre catalizadores comerciales de níquel, conduce a un aumento significativo en la actividad, como también la resistencia a la desactivación; esto se atribuye a la sinergia creada entre los sitios Ni y las nuevas especies agregadas, específicamente para el caso de la adición de Mo, en el sistema bimetalico, estas propiedades se atribuyen a las especies MoO_x las cuales alteran el tamaño, la forma, así como la facilidad de reducción del nuevo sitio activo.^{11,12} Por otro lado, D. E. Resasco,¹³ trabajó con sistemas donde el segundo metal es el estaño, encontrando una alta estabilidad del sólido frente a la reacción de reformado en seco, representado en una alta resistencia a la desactivación por deposición de coque. Este efecto es más pronunciado al agregar pequeñas cantidades del metal dopante (<1%).

Con base en el estudio bibliográfico anterior, en este trabajo se analizó el efecto de la adición de Mo y Sn en las propiedades catalíticas, deposición de coque y estabilidad térmica, para los sistemas Ni/SiO₂, NiMo/SiO₂ y NiSn/SiO₂ en condiciones relativamente moderadas de temperatura de calcinación (450°C), reducción (800°C) y reacción (700°C) para el reformado en seco.

2. Sección experimental

2.1 Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon (Tabla 1) por el método de impregnación húmeda sobre 10g de sílice (Marca Sigma, tamaño de partícula: 0.007μ, área su-

perficial: $368 \text{ m}^2/\text{g}$) con una solución acuosa de cloruro de níquel (7% w/w). Posteriormente se procede a dopar los catalizadores con una solución de heptamolibdato de amonio (0.5% w/w) así como con una solución de cloruro de estaño (0.5% w/w) respectivamente, la solución final se llevó a un $\text{pH} \approx 9.5$. Las muestras fueron referenciadas de la siguiente forma: Ni, NiMo y NiSn. Después del secado a 383 K por 12 horas, el sólido obtenido se calcinó a 723 K en presencia de aire (flujo: 10 L/h) por 12 horas. El producto calcinado se maceró a un tamaño de partícula de 0.60 mm. La última etapa en la preparación de los catalizadores fue una reducción a 1073 K *in situ*, originando los sitios activos para los ensayos catalíticos.

Tabla 1. Catalizadores preparados por impregnación y calcinados a 450°C

Catalizador	Ni %(p/p)	Mo %(p/p)	Sn %(p/p)
Ni/SiO ₂	7	---	---
NiMo/SiO ₂	7	0.5	---
NiSn/SiO ₂	7	---	0.5

2.2 Caracterización de los catalizadores

En primer lugar, el análisis de difracción de rayos X se realizó con el fin de identificar las diferentes fases cristalinas y la forma de interactuar de esas fases con el soporte. La técnica se realizó en un equipo Philips Pw 1830/40 con fuente de radiación Co α ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$), empleando 0.5g de muestra, con una corrida de $2^\circ/\text{min}$.

Para el análisis termogravimétrico se utilizó una termobalanza TA Instruments modelo TGA 2950 con un porta-muestras de alúmina. Esta técnica identifica las diferentes etapas que tienen lugar durante la descomposición del sólido. El ensayo se realizó en un rango de temperatura que va desde 298 hasta 973 K, con una velocidad de calentamiento de 283 K/min y un flujo de nitrógeno de 100 mL/min .

Para la técnica de FT-IR, la cual permite detectar los grupos funcionales presentes en el catalizador, se empleó el método de pastilla de KBr, en atmósfera de

nitrógeno; utilizando para ello un equipo Thermo Electronics Modelo IR 200 con transformada de Fourier, de acuerdo a las vibraciones de los enlaces formados, al ser irradiada la muestra con luz infrarroja.

Con respecto a las mediciones del área superficial de los sólidos se hizo en un equipo Micrometrics ASAP 2000, mediante adsorción y posterior desorción de nitrógeno a 77 K, el tratamiento previo de la muestra incluye una desgasificación con vacío a 373 K.

Finalmente, la morfología de los sólidos y el tamaño de partícula se observó en un equipo JEOL JEM-1200 EX electrón Microscope; la muestra se dispersa por ultrasonido en etanol y luego se preparan las rejillas por impregnación.

2.3 Test catalítico

La reacción de reformado se llevó a cabo con 50mg de catalizador en un micro reactor de cuarzo (D_i : 4 mm, L : 273 mm) en posición vertical en línea con un espectrómetro de masas (Pro lab Termo Onix), equipado con un analizador de cuadrupolo por impacto electrónico (Figura 1). La sección de alimentador de los reactivos se usa en conjunto con los controladores de flujo, en donde la temperatura del horno es de 973 K, la cual fue monitoreada con una termocupla ubicada en el centro del lecho catalítico. Por otro lado, la activación previa del catalizador se realizó *in situ* en flujo de H_2 (40 mL/min) por 2 horas a 1073 K.

Una vez alcanzadas las condiciones de operación seleccionadas, se procedió a pasar la mezcla gaseosa ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$) a un flujo total de 100 mL/min (20/20/60) por el catalizador. Al transcurrir 3 minutos de reacción

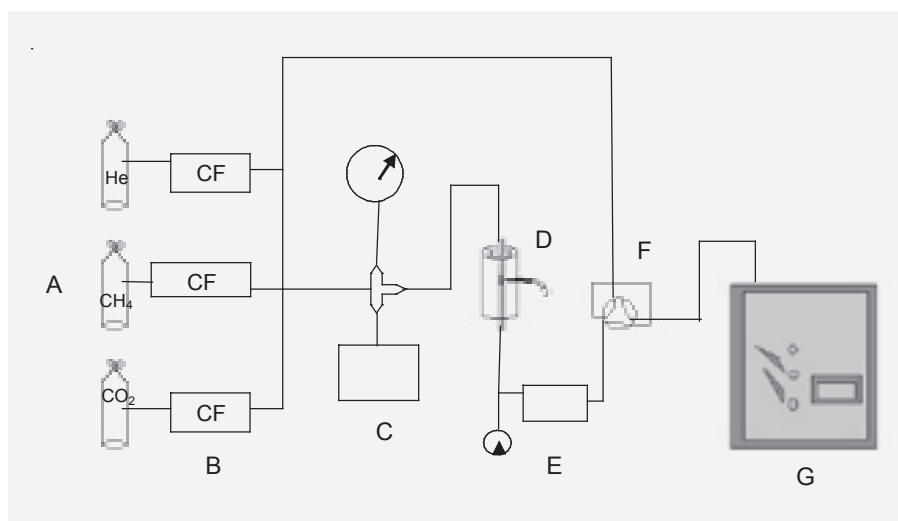


Figura 1. Esquema del montaje de reacción A: Alimentador de gases de reacción, B: (CF: controlador de flujo), C: Llave despresurizadora, D: Horno, E: Filtro, F: Puerto de inyección de 6 vías, G: espectrómetro de masas.

se realizó la primera inyección, y desde este momento se tomaron muestras cada 20 minutos por 24 horas, las condiciones de operación para el estudio fueron: presión atmosférica (0.98 atm) y temperatura de reacción (973 K).

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los sistemas catalíticos

3.1.1 DRX

En primer lugar se estudió la técnica de DRX. En la Figura 2 se muestran los resultados de los sólidos Ni, NiMo y NiSn soportados en sílice y calcinados a 450°C. En ella se observa, para los diferentes sistemas, una banda débil a 25°, asociada a la difracción de la fase amorfa de la sílice. En todos los difractogramas se encontraron los valores 2θ asociados a la fase cristalina del NiO (43.5°, 50.7°, 74.5°), las bandas bien definidas representan una buena cristalización, sugiriendo un alto grado de dispersión. Con respecto a los sistemas dopados con Mo y Sn no se observan estas fases metálicas en los difractogramas, debido al bajo porcentaje de carga del metal, haciéndolo indetectable para el equipo de DRX.

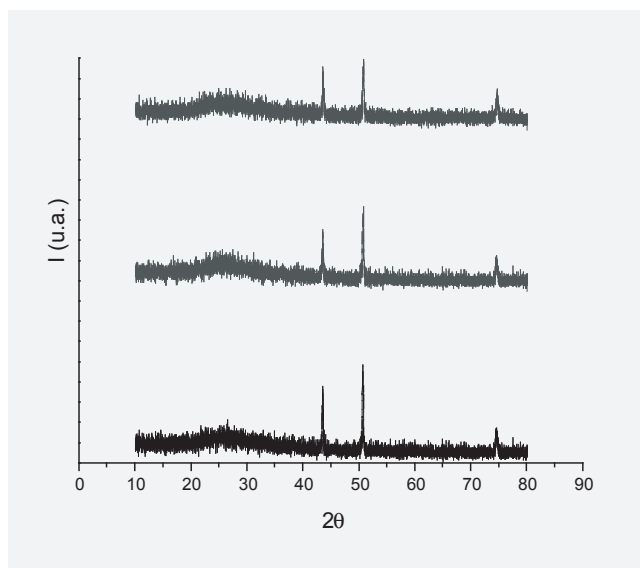


Figura 2. Difractogramas de los catalizadores preparados y calcinados a 450°C para: a) Ni/SiO₂, b) NiMo/SiO₂, y c) NiSn/SiO₂.

3.1.2 FT-IR

En cuanto a la técnica de FT-IR, la Figura 3 presentan los espectros infrarrojos para la sílice y los diferentes catalizadores, observándose las bandas características del soporte a saber: 3441 cm⁻¹ asociada a vibraciones de tensión de grupo silanoles Si-OH, a 2929 cm⁻¹ se atribuye a vibraciones de tensión de los grupos -OH, las

bandas principales de este sistema se ubican a 1100, 809 y 471 cm⁻¹ asociadas a modos vibracionales y de tensión de los grupos Si-O. Por otro lado, la no variación de las señales correspondientes al soporte representadas en los diferentes espectros nos indica que la temperatura no varía la matriz de la sílice, lo cual esta acorde con los resultados de DRX. Finalmente, las señales de los sistemas NiO, MoO_x y SnO_x, no son evidentes, debido al solapamiento de sus bandas por parte de las señales del soporte.

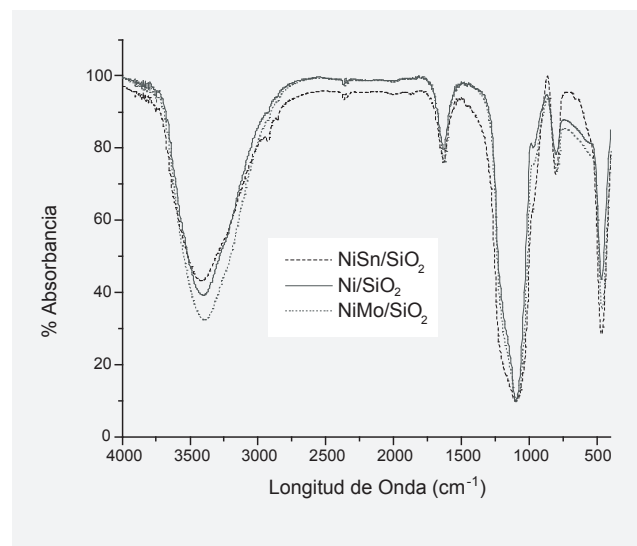


Figura 3. Espectros infrarrojos de los sistemas calcinados a 450°C: NiSn/SiO₂, Ni/SiO₂ y NiMo/SiO₂.

3.1.3 Area superficial

En la Tabla 2 se muestran los valores del área superficial. En ella se observa que existe una disminución en el área superficial para el sistema soportado con níquel, lo cual está asociado a un bloqueo de los poros del óxido empleado como soporte y esta disminución estará relacionada con la cantidad del metal soportado. Para los sistemas dopados puede ocurrir una mayor dispersión del NiO con relación al soporte, provocado por la presencia del Mo, que producen partículas de mayor tamaño debido a polimolibdatos y éstos a su vez generan una disminución del área superficial por la ocupación de poros por las especies MoO_x [14], las cuales son de gran tamaño.

Tabla 2. Valores de Área superficial

Catalizador	Área metálica (m ² /g)
SiO ₂	368.2
Ni/SiO ₂	352.2
NiMo/SiO ₂	327.5
NiSn/SiO ₂	348.4

3.1.4 Influencia de la temperatura de calcinación en los sistemas catalíticos

Para un mejor entendimiento de la influencia de la temperatura sobre el catalizador se recurrió a un análisis termogravimétrico (Figura 4). En la figura se pueden observar tres puntos de inflexión asociados a los siguientes fenómenos, entre 50 y 120°C la pérdida de peso corresponde a agua de hidratación fisisorbida en la superficie del catalizador, entre 130 y 320°C se asocia a pérdida de agua quimiadsorbida y finalmente por encima de los 470°C, se presenta pérdida de peso correspondiente a reacciones de deshidratación o deshidroxilación, en este punto la estructura del soporte se ve afectada, al generar un rearrreglo de la fase cristalina que promueve la sinterización, y provoca pérdida de sitios activos. En el caso del sistema dopado con Mo, se puede observar una mayor estabilidad térmica asociada a menor pérdida de peso, la cual indica una fuerte influencia de la nueva fase metálica, es notorio que la adición de esta nueva fase generó nuevas propiedades para el sistema.¹⁵

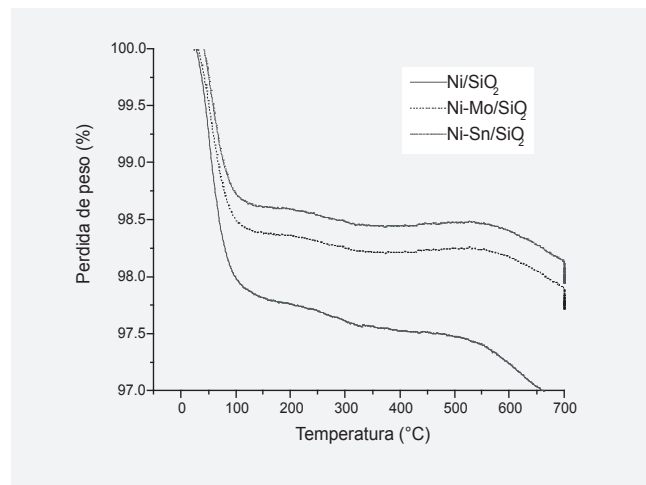


Figura 4. Curvas ATG para los sistemas soportados en sílice, calcinados a 450°C

3.2 La reacción de reformado catalítico

3.2.1 Estudio de la reacción de metano y CO₂ con los sistemas catalíticos

Luego de haber caracterizado los sólidos, se entrará a estudiar su comportamiento catalítico y los porcentajes de conversión para los diferentes sistemas estudiados se presentan en la Tabla 3. Se puede observar, en primer lugar, bajos porcentajes de conversión para el sistema Ni/SiO₂ atribuido a un alto grado de sinterización por parte del metal y del soporte, provocado por las altas temperaturas; sin embargo no se observó desactivación del catalizador en el transcurso de la reacción (Figura 5).

Tabla 3. Porcentaje de conversión y selectividad de los sólidos calcinados a 450°C y reducidos a 800°C a 24 h de reacción

Catalizador	% Conversión		% Selectividad		Relación H ₂ /CO
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	
Ni/SiO ₂	39.5	28.9	21.9	56.1	0.6
Ni-Mo/SiO ₂	87.5	86.2	52.2	70.7	0.8
Ni-Sn/SiO ₂	20.1	8.1	8.4	9.3	0.9

En el caso de los sistemas dopados con Mo, se presentaron los mejores valores de conversión, tanto para CH₄ como para CO₂, debido principalmente a nuevas especies formadas de Ni-Mo, las cuales generaron un sitio activo con nuevas propiedades, atribuidas a una mayor dispersión por parte del Ni sobre la superficie del catalizador, acorde con lo encontrado en la determinación del área superficial, y de esta forma generar un mayor número de sitios activos en los cuales se pueda llevar a cabo la reacción y evitar en gran parte la formación

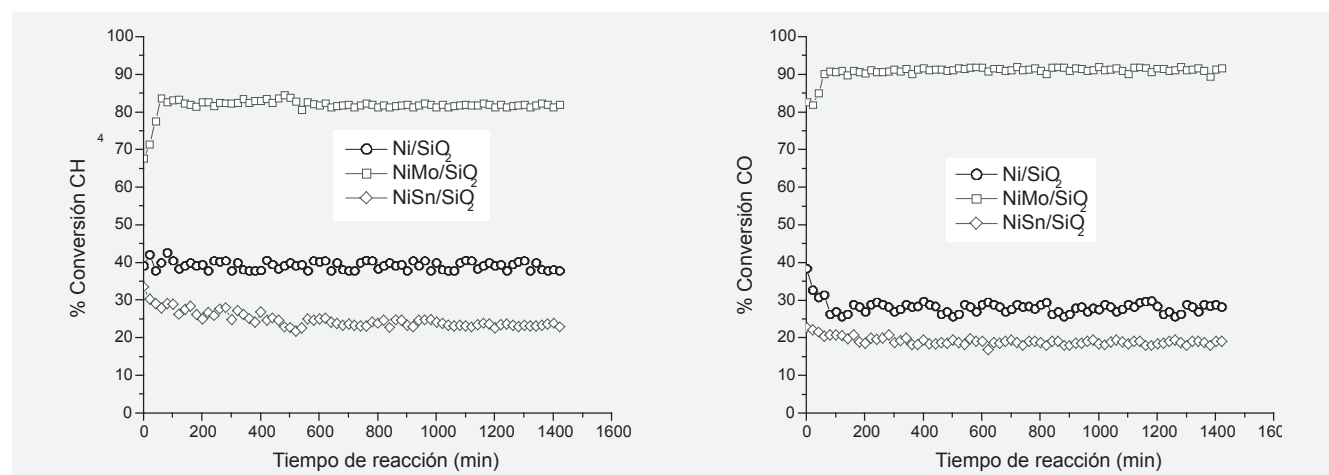


Figura 5. Porcentaje de conversión de CH₄ y CO₂ para Ni/SiO₂, NiMo/SiO₂ y NiSn/SiO₂ calcinados a 450°C, reducidos a 800°C a 24 horas de reacción.

de agregados de esta fase metálica, siendo lo anterior congruente con lo que se observa en la Figura 6, con respecto a la selectividad, ya que cuando se adiciona molibdeno al níquel, se incrementa la selectividad tanto para el hidrógeno como para el CO. Por otro lado, estas especies a su vez proporcionan una mayor estabilidad térmica originando cierta resistencia a la sinterización, estos valores indican una naturaleza sinérgica entre los centros activos de Ni, las especies de MoO_x y el soporte. En el caso del sistema (Ni/SiO_2) dopado con Sn se pudo observar una disminución drástica en los valores de conversión, atribuido a la generación de una solución sólida entre el Ni y Sn. Se sabe que la adición de este metal puede generar grandes perturbaciones en la interacción de la fase de níquel con el soporte, como resultado se da la no promoción de la reacción de reformado para este catalizador [10] y esto está acorde con los resultados de selectividad encontrados (Figura 6), porque se observa un efecto negativo en la producción de H_2 y CO asociado a fuertes interacciones de las fases metálicas (Ni-Sn) con el soporte (SiO_2), provocando poca activación. Se puede destacar la no desactivación de los sistemas dopados a medida que transcurre la reacción.

3.2.2 Influencia de la actividad catalítica en la relación molar H_2/CO

La relación entre H_2/CO se muestra en la Figura 7. Para los tres sistemas $(\text{Ni}/\text{SiO}_2, \text{NiMo}/\text{SiO}_2, \text{NiSn}/\text{SiO}_2)$ se presenta una relación menor a la unidad, ocasionada por la producción excesiva de CO asociada a la reacción inversa de water gas Shift, que provoca consumo de hidrógeno y genera CO y por ende altera la relación $\text{H}_2/\text{CO} < 1$.

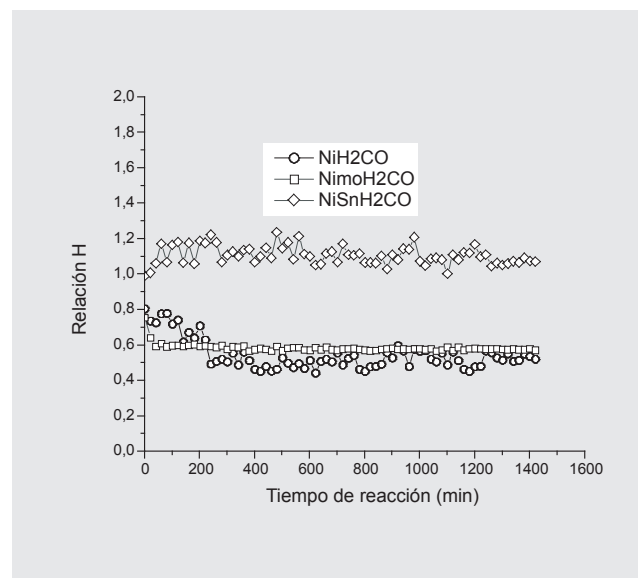


Figura 7. Relación H_2/CO para Ni/SiO_2 , NiMo/SiO_2 y NiSn/SiO_2 calcinados a 450°C , reducidos a 800°C a 24 horas de reacción.

La relación para el sistema Ni/SiO_2 fue estable a medida que transcurre la reacción. En el caso de los sistemas dopados con Mo y Sn se presenta una disminución en la relación asociada a un fenómeno de desactivación en el inicio, producido por sinterización de la fase metálica como del soporte, además, por la deposición de coque en la superficie del sólido, acorde con lo que se muestra en las micrografías obtenidas por MET (Figura 8). Efectivamente, se evidencia la deposición de coque en la superficie del sólido, para el catalizador Ni/SiO_2 (Figura 8, a) en donde se hallaron filamentos carbonosos. En cuanto al sistema dopado con Mo, las micrografías

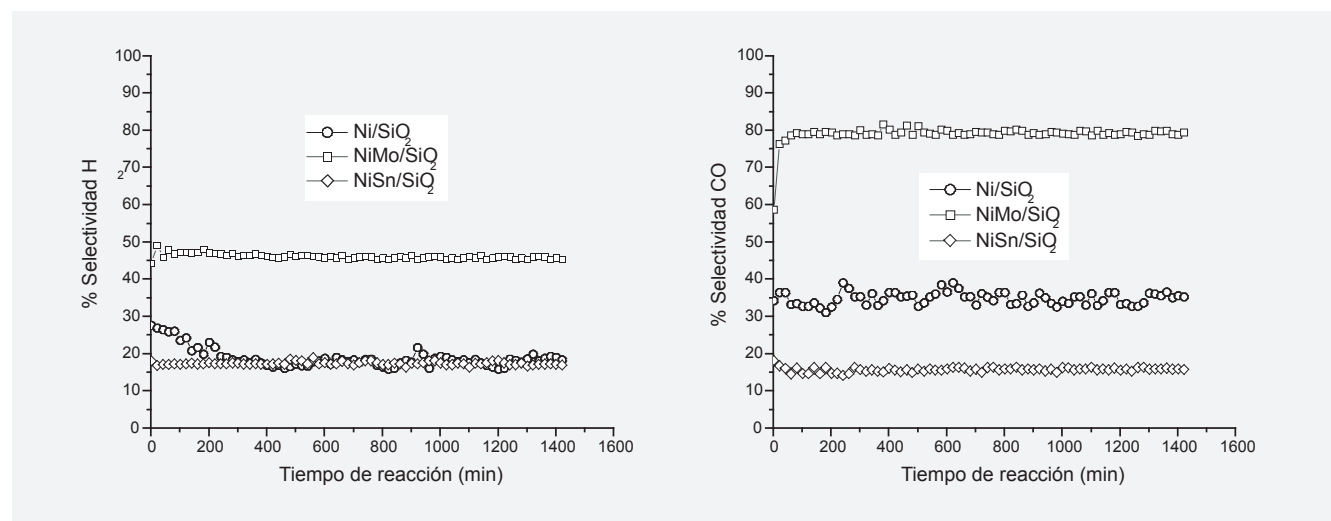


Figura 6. Porcentaje de selectividad para H_2 y CO con Ni/SiO_2 , NiMo/SiO_2 y NiSn/SiO_2 calcinados a 450°C , reducidos a 800°C a 24 horas de reacción.

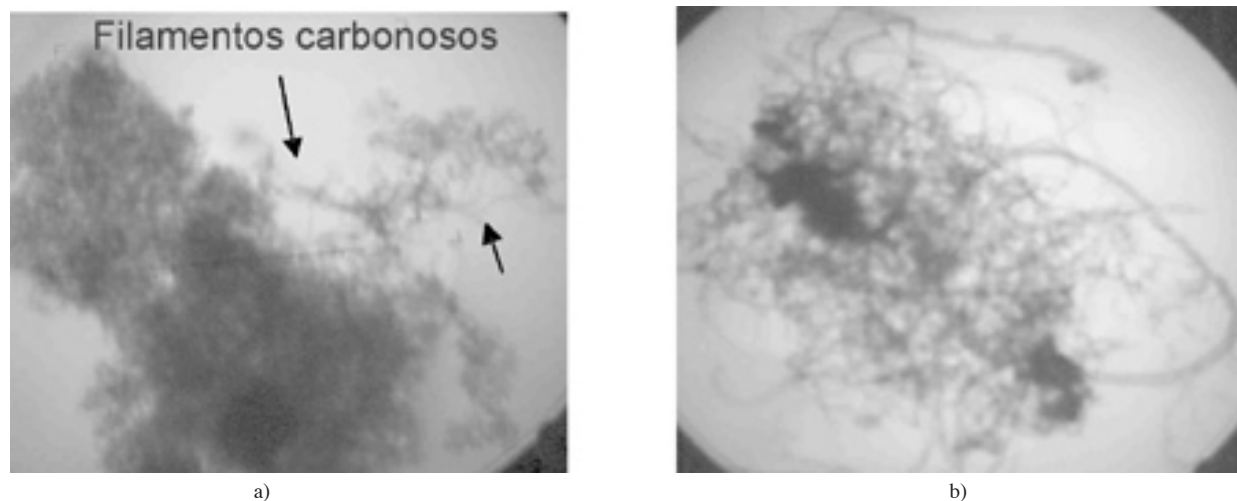


Figura 8. Micrografías de los sistemas a) Ni/SiO₂ y b) NiMo/SiO₂ calcinados a 450°C, reducidos a 800°C después de 24 horas de reacción.

(Figura 8, b) muestran que la presencia de los filamentos carbonosos es mayor en comparación con el sistema dopado con Sn, donde no se observaron deposiciones, esto no quiere decir una ausencia total de dicho fenómeno. A pesar de la deposición de coque (whisker) en los catalizadores no se presentó una desactivación en el transcurso de la reacción, lo cual indica que los filamentos fueron rápidamente gasificados evitando así una fuerte interacción con la fase metálica promocionando la desactivación.^{16,17}

Para estos sistemas las altas relaciones iniciales se deben a altos valores de conversión y a medida que transcurre la reacción, estos valores se hacen más estables por la adsorción y desorción equilibrada de los reactantes. Se puede observar también en la Figura 7 que para el sistema con Mo los productos de reacción se estabilizan más rápidamente que en el caso del sistema con Sn, atribuido esto a una mayor gasificación del carbono asociado al metano, lo que se manifiesta en una relación H₂/CO más estable. Este fenómeno se puede asociar a una mayor resistencia a la desactivación por deposición de coque, representado en la estabilidad frente al tiempo de reacción.

4. Conclusiones

Con respecto a la caracterización, se encontró en los DRX una fase cristalina bien definida asociada al NiO, la cual es fácilmente reducible proporcionando así los sitios activos para la reacción, este óxido se obtuvo a una temperatura de calcinación de 450°C con aire, la cual es óptima debido a que no altera la estructura del catalizador según los resultados de ATG y FT-IR.

La reacción de reformado de metano con dióxido de carbono se desarrolló satisfactoriamente, sin desactivación, usando un catalizador de Ni soportado en sílice. En el caso de los sistemas dopados, la presencia de Mo produjo mayores porcentajes de conversión y selectividad, como una mayor estabilidad térmica. Con respecto al Sn, la actividad catalítica disminuyó asociado a una fuerte interacción de las nuevas fases metálicas (Ni-Sn) con el soporte generando una difícil activación.

5. Agradecimientos

Especial reconocimiento al laboratorio de combustión de la Universidad de Antioquia, liderado por el doctor Fanor Mondragón, donde se realizaron los ensayos de reformado. ⚙️

6. Bibliografía

1. L.M. Aparicio, J. Catal. 165 (1997) 262.
2. J. T. Richardson, S.A. Paripatyadar, Appl. Catal. 61 (1990) 293.
3. L.M. Aparicio, J. Catal. 165 (1997) 262.
4. J. T. Richardson, S.A. Paripatyadar, Appl. Catal. 61 (1990) 293.
5. L.M. Aparicio, J. Catal. 165 (1997) 262.
6. J. T. Richardson, S.A. Paripatyadar, Appl. Catal. 61 (1990) 293.
7. L.M. Aparicio, J. Catal. 165 (1997) 262.
8. L.M. Aparicio, J. Catal. 165 (1997) 262.
9. J. T. Richardson, S.A. Paripatyadar, Appl. Catal. 61 (1990) 293.
10. L.M. Aparicio, J. Catal. 165 (1997) 262.
11. L.M. Aparicio, J. Catal. 165 (1997) 262.
12. J. T. Richardson, S.A. Paripatyadar, Appl. Catal. 61 (1990) 293.
13. L.M. Aparicio, J. Catal. 165 (1997) 262.
14. A. Erhan Aksoylu, A. İnci İslı, Z. İlşen Onsan, Appl. Catal A: General 183 (1999) 357.
15. L.M. Aparicio, J. Catal. 165 (1997) 262.
16. L.M. Aparicio, J. Catal. 165 (1997) 262.
17. J. T. Richardson, S.A. Paripatyadar, Appl. Catal. 61 (1990) 293.